

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70327

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)IntCl.<sup>5</sup>

A 61 K 7/06

識別記号

庁内整理番号

8615-4C

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全15頁)

(21)出願番号

特願平3-230253

(22)出願日

平成3年(1991)9月10日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 堀西 信孝

千葉県鎌ケ谷市南初富4-12-8

(72)発明者 矢作 和行

東京都江東区大島6-1-6-749

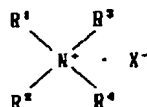
(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 毛髪化粧料

(57)【要約】

【構成】 (A) 一般式(I)で表される非対称型アンモニウム塩類の一種又は二種以上と、(B) ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコーン、脂肪酸変性ポリシロキサン、アルコール変性シリコーン、脂肪族アルコール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、環状シリコーンおよびアルキル変性シリコーンからなる群より選ばれたシリコーン類の一種又は二種以上とを含有する毛髪化粧料。

【化1】



(I)

ゲン原子又は炭素数1~4のアルキルサルフェートを示す。]

【効果】 油性残留感が少なく、平滑性、柔軟性に優れ、かつ塗布時の感触も良好である。

〔式中、R<sup>1</sup>は直鎖不飽和の、もしくは分岐鎖を有する総炭素数8~28のアルキル基、R<sup>2</sup>は直鎖の炭素数8~22のアルキル基もしくはアルケニル基、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一又は異なって炭素数1~4のアルキル基又は水素原子(但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の双方が水素原子である場合を除く)、Xはハロ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A) 及び(B) を含有することを特徴とする毛髪化粧料。

(A) 一般式(Ⅰ)で表される非対称型のジ・長鎖アルキル基もしくはアルケニル基を有する第4級アンモニウム塩もしくはアミン塩(以下、非対称型アンモニウム塩類という)の一種又は二種以上。

【化1】



〔式中、R<sup>1</sup>：直鎖不飽和の、もしくは分岐鎖を有する、総炭素数8～28のアルキル基

R<sup>2</sup>：直鎖の炭素数8～22のアルキル基もしくはアルケニル基

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>：同一又は異なって炭素数1～4のアルキル基又は水素原子(但し、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>の双方が水素原子である場合を除く)

X<sup>-</sup>：ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキルサルフェートを示す。]

(B) ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコン、脂肪酸変性ポリシロキサン、アルコール変性シリコン、脂肪族アルコール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、エポキシ変性シリコン、フッ素変性シリコン、環状シリコンおよびアルキル変性シリコンからなる群より選ばれたシリコン類の一種又は二種以上。

【請求項2】 (A) 成分を0.01～20重量%、(B) 成分を0.01～20重量%含有する請求項1記載の毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な毛髪化粧料に関し、更に詳細には、非対称型アンモニウム塩類とシリコン類を含有し、平滑性、柔軟性に優れ、油性残留感が少なく、かつ塗布時の感触が良好なヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント等の毛髪化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来から、二つの長鎖アルキル基が直鎖型であるジステアрилジメチルアンモニウムクロライド等の直鎖型長鎖アルキル4級アンモニウム塩を主有効成分とするヘアリンス剤等の毛髪化粧料が使用されている。これらのうち、ヘアリンス剤は毛髪に柔軟性、平滑性、しっとり感を付与することを目的とするものであるが、直鎖型長鎖アルキル4級アンモニウム塩のみでは柔軟性、平滑性において十分な効果を得ることができない。従って、これらの欠点を改善するために、高級アルコール、グリセリ

ド、流動パラフィン等の油脂類を配合するのが一般的であった。しかしこれらの油脂類を併用すると、油剤の残留感、すなわち油っばいべたつき感が避けられないという欠点がある。一方、シリコン類は、高級アルコール、グリセリド、流動パラフィン、エステル類に比較して平滑性に優れた油剤であることから多くの毛髪化粧料に使用されているが、特有の油性残留感、すなわち油っばいべたつき感を有するという欠点があった。

【0003】而して、シリコン類を直鎖アルキル第4級アンモニウム塩と併用することにより、平滑性、柔軟性に優れ帯電防止効果を向上させる検討がなされ、例えば特開昭58-4709号には特定の長鎖アルキル第4級アンモニウム塩と特定の環状シリコンを含有する、ブラッシング時の静電気を防止し、べたつきの少ないブラッシング組成物が、また特開昭56-99407号には特定の第4級アンモニウム塩、特定のシリコン及びポリエチレングリコールを含有するヘアリンス組成物が報告されている。しかし、これらはいずれも毛髪への塗布時の感触がのびづらくかつ油っばい上に、使用後の油っばいべたつき感があり、十分に満足し得る物ではなかった。このように、平滑性、柔軟性に優れた毛髪化粧料を得ようとすると、塗布時の感触が劣るとともに、使用後の油性残留感が強くなりべたつき性を避けることができなかった。

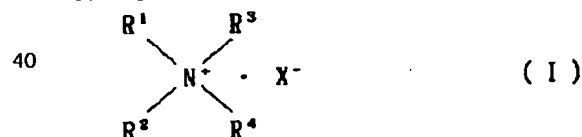
【0004】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、従来の直鎖型長鎖アルキル第4級アンモニウム塩の一部又は全部を特定の非対称型アンモニウム塩で置換することにより、上記欠点を克服した優れた毛髪化粧料が得られることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明は、次の成分(A) および(B) を含有する毛髪化粧料を提供するものである。

(A) 一般式(Ⅰ)で表される非対称型のジ・長鎖アルキル基もしくはアルケニル基を有する第4級アンモニウム塩もしくはアミン塩(以下、非対称型アンモニウム塩類という)の一種又は二種以上。

【0005】

【化2】



【0006】〔式中、R<sup>1</sup>：直鎖不飽和の、もしくは分岐鎖を有する、総炭素数8～28のアルキル基

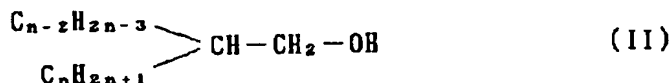
R<sup>2</sup>：直鎖の炭素数8～22のアルキル基もしくはアルケニル基

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>：同一又は異なって炭素数1～4のアルキル基又は水素原子(但し、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>の双方が水素原子である場合を除く)

X: ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルキルサルフェートを示す。]

(B) ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコン、脂肪酸変性ポリシロキサン、アルコール変性シリコン、脂肪族アルコール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、エポキシ変性シリコン、フッ素変性シリコン、環状シリコンおよびアルキル変性シリコンからなる群より選ばれたシリコン類の一種又は二種以上。

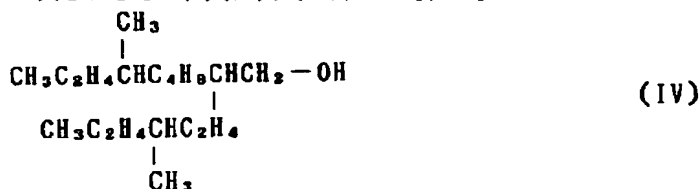
【0007】本発明の成分(A)の非対称型アンモニウム塩類は、分岐アルコールと直鎖アミンから出発する公知の方法(特開昭62-149648号)に従って得られるものであり、その例としては該アルコール及び該アミンから導かれるジアルキルジメチルアンモニウム塩、モノアルキルモノアルケニルジメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。これらアンモニウム塩の対イオンとしては塩素、臭素、沃素等のハロゲンイオン及びメトサルフェート、エトサルフェート等のアルキルサルフェートを挙\*



【0010】(但し、n は4~14の整数を示す。)で表されるアルコールをいう。また、オキソ法型アルコールとは、一般に $\alpha$ -オレフィンを原料としてオキソ法によって得られるアルコールもしくはそれを原料として得\*



【0012】(式中、R<sup>5</sup>は炭素数1~5のアルキル基、R<sup>6</sup>は炭素数5~10のアルキル基を示し、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>の炭素数の合計が10~11である。)で表されるもの、又は次式 ★



【0014】で表されるアルコールをいう。これらのアルキル基を導く原料となるアルコールの具体的な例としては、日産化学(株)製ファインオキソコール140、1600、180、180N、1800、2000、2600、デカノール、トリデカノール、三菱化成工業(株)製ダイヤドール18G、三菱油化(株)製ドバノール23-1、エクソン化学(株)製EXXAL18、EXXAL20、エメリー(株)製エマソール871又は87を常法によりメチルエステル化し、還元して得られるイソステアリルアルコール等を挙げることができる。また、R<sup>5</sup>で示される直鎖アルキル基又はアルケニル基の例としては、ドデシル、オクタデシル、オレ

＊げることができる。

【0008】前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>は直鎖不飽和の、もしくは分岐鎖を有する、総炭素数8~22のアルキル基から選ばれる基であり、R<sup>2</sup>は直鎖の炭素数8~22のアルキル基もしくはアルケニル基から選ばれる基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一又は異なって炭素数1~4のアルキル基又は水素原子(但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の双方が水素原子である場合を除く)である。ここでR<sup>5</sup>で示される、分岐アルコールから導かれるアルキル基の例としては、2-(3-メチルヘキシル)、7-メチル-1-デシル基、2-(1-メチル-3,3-ジメチルブチル)、5-メチル-7,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシル-1-デシル基等のゲルベ型アルコール又はオキソ法型アルコール由来のアルキル基を挙げることができる。ここで、ゲルベ型アルコールとは、一般に次式(II)

【0009】  
【化3】

※られるアルコールの総称で、例えば次式(III)

【0011】  
【化4】

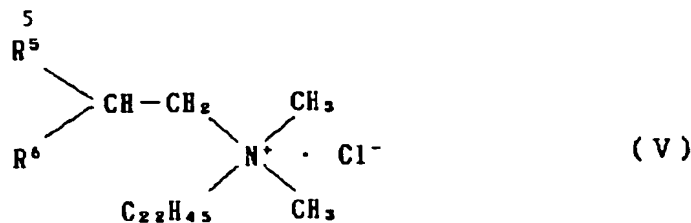
★(IV)

【0013】  
【化5】

イル、ドコシル等の基を挙げることができる。

【0015】本発明の(A)成分の非対称型アンモニウム塩類の好ましい例としては、N-2-(3-メチルヘキシル)、7-メチル-1-デシル-N-ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド、N-2-(3-メチルヘキシル)、7-メチル-1-デシル-N-オクチル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド、N-2-ヘキシル-1-デシル-N-ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド、または次式(V)

【0016】  
【化6】

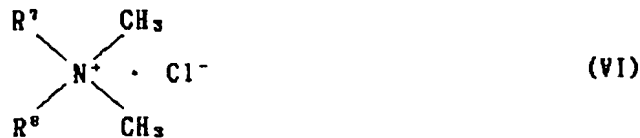


【0017】(式中、 $R^5$ と $R^6$ は前述の意味を表し、 $R^5$ と $R^6$ の炭素数の合計が10~11である。)等を挙げることができる。これらの非対称型アンモニウム塩類はヘアリンス剤として用いた場合、特に毛髪が乾燥した状態での柔軟性に優れる。この一般式(1)で示される非対称型アンモニウム塩類は単独、あるいは混合物として用いることができ、その配合量は合計で毛髪化粧料中0.01~20重量%、好ましくは0.05~10重量%である。また、本発明\*

\*化粧料においては、上記非対称型アンモニウム塩類以外の第4級アンモニウム塩、たとえばセチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ドデシルヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、または次式(VI)

【0018】

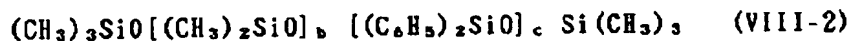
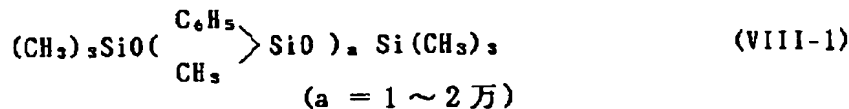
【化7】



【0019】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ は同一又は異なって炭素数8~16で、分岐率10~50重量%のアルキル基を示す。)で示されるジアルキルジメチルアンモニウムクロライド等を補助的に用いることもできる。

【0020】また、本発明の成分(B)のシリコーン類としては次のものが挙げられる。

(1) 下記式(VII)で表されるジメチルポリシロキサン ※



(ここで  $b+c = 1 \sim 500$ )

【0022】(3) 下記式(IX-1)又は(IX-2)で表されるアミノ変性シリコーン

【0023】

【化9】

20※  $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_m Si(CH_3)_3$

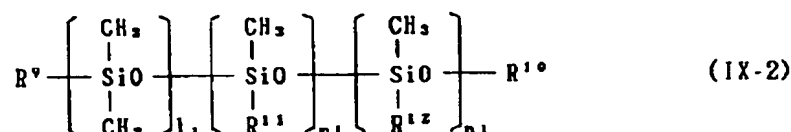
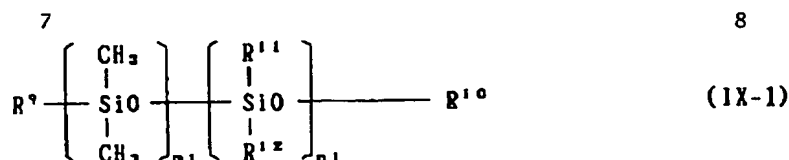
(VII)

(式中、m は3~20000 の数を示す。)

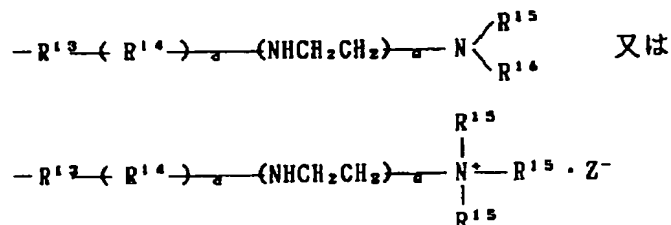
(2) 下記式(VIII-1)又は(VIII-2)で表されるメチルフェニルポリシロキサン

【0021】

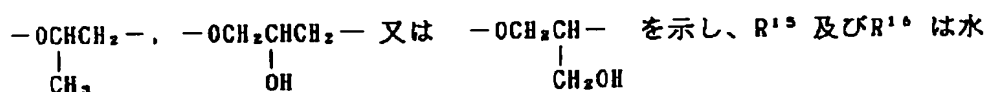
【化8】



ここで、 $R^9$ はメチル基又はヒドロキシ基を示し、 $R^{10}$ はメチル基又は水素原子を示す。 $R^{11}$ は



(式中、 $R^{13}$ は2価の炭化水素基を示し、 $R^{14}$ は基 $-OCH_2CH_2-$ 、

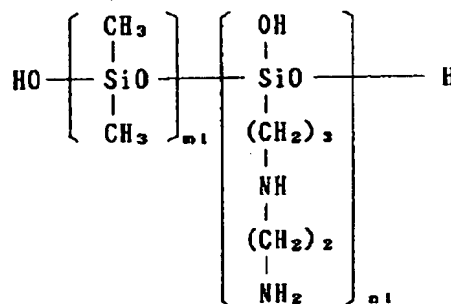
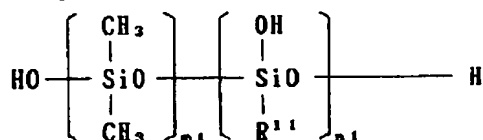


炭原子又は1価の炭化水素基を示し、 $d$ 及び $e$ は0~6の整数を示し、 $Z^-$ はハロゲンイオン又は有機アニオンを示す)で表されるアミノアルキル基を示し、 $R^{12}$ はヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、オキシアルキレン基、又はポリオキシアルキレン基を示し、 $l_1$ 、 $m_1$ 、 $n_1$ は分子量に依存する整数を示す。

【0024】これらのうち、特に好ましいアミノ変性シリコーンは次の一般式で表されるものである。

【0025】

【化10】



40

【0026】(式中、 $R^{11}$ 、 $m_1$ 、 $n_1$ は前記の意味を有する。)また、本発明におけるアミノ変性シリコーンの代表的なものは次の一般式で表され、平均分子量が約3,000~100,000のものであり、これはアモジメチコーン(Amodimethicone)の名称でCTFA辞典(米国, Cosmetic Ingredient Dictionary)第3版中に記載されている。

【0027】

【化11】

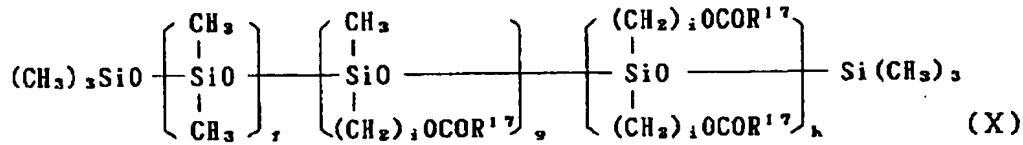
【0028】(式中、 $m_1$ 及び $n_1$ は前記の意味を有する。)上記のアミノ変性シリコーンは水性乳濁液として用いられることが好ましく、該水性乳濁液は、例えば、特公昭56-38609号公報に記載されている方法に従って、環状ジオルガノポリシロキサンとアミノアルキル基及びヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、オキシアルキレン基、又はポリオキシアルキレン基を有するオルガノジアルコキシシランとを、第4級アンモニウム塩系界面活性剤及び水の存在下に乳化重合することにより得ら

50

れる。また、上記アミノ変性シリコンを水性乳濁液として用いる場合、該水性乳濁液中に含有されるアミノ変性シリコンの量は通常20～60重量%、好ましくは30～50重量%である。好ましいアミノ変性シリコン水性乳濁液の市販品としては、SM 8702C（トーレ・シリコン株式会社製）やDC 929（ダウ・コーニング株式会社製）\*

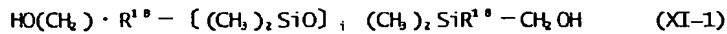
\*等が挙げられる。

【0029】(4) 下記式 (X) で表される脂肪酸変性ポリシロキサン  
【0030】  
【化12】



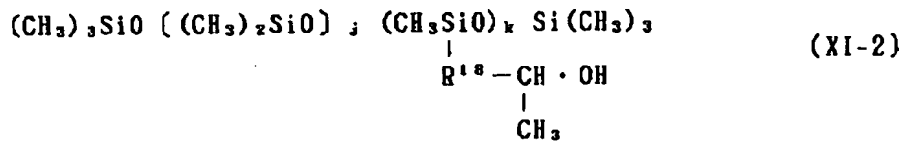
【0031】〔式中、f、gおよびhは1～350の数、iは0～10の数を示し、R<sup>17</sup>はC<sub>n2</sub>H<sub>n2+1</sub>（n<sub>2</sub>=9～21）を示す。〕

※(5) 下記式 (XI-1) 又は (XI-2) で表されるアルコール変性シリコン



【0032】

★ ★ 【化13】



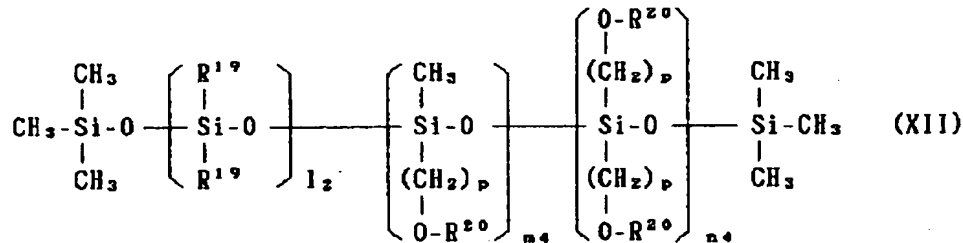
【0033】〔式中、j及びkは各々1～500(好ましくは1～200)の数を示し、R<sup>18</sup>はC<sub>n3</sub>H<sub>n3+1</sub>（n<sub>3</sub>=0～4）を示す。〕

☆シロキサン

【0034】

【化14】

(6) 下記式 (XII) で表される脂肪族アルコール変性ポリ☆

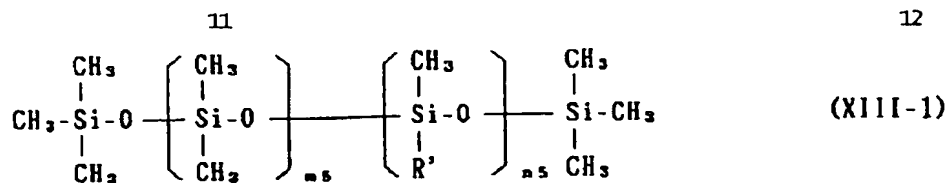


【0035】ここでR<sup>19</sup>はメチル基又はフェニル基を表し、l<sub>2</sub>は1～3000の整数を表し、m<sub>4</sub>及びn<sub>4</sub>はm<sub>4</sub>+n<sub>4</sub>=1～500となる整数を表し、R<sup>20</sup>は炭素数1～28(好ましくは炭素数12～22)のアルキル基を表し、pは0～6の整数を表わす。

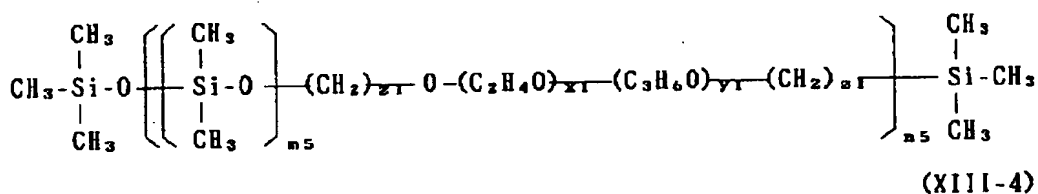
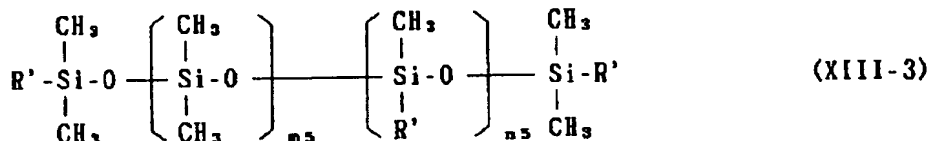
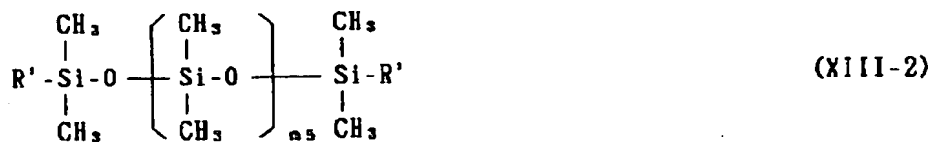
(7) 下記式 (XIII-1)、(XIII-2)、(XIII-3)又は (XIII-4) で表されるポリエーテル変性シリコン

【0036】

【化15】



12



ここで、 $\text{R}'$  ;  $-(\text{CH}_2)_{x_1} - \text{O} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{y_1} - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{y_1} - \text{A}$

A ; 炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は水素原子

$x_1$  ; 0 ~ 50     $y_1$  ; 0 ~ 50    ( $x_1 + y_1 \geq 1$ )

$z_1$  ; 0 ~ 10

$m_5$  ; 1 ~ 2000

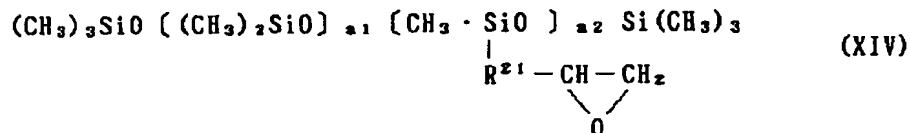
$n_5$  ; 1 ~ 1000

を表す。

【0037】(8) 下記式(XIV) で表されるエポキシ変性シリコーン

\* 【0038】

\* 【化16】

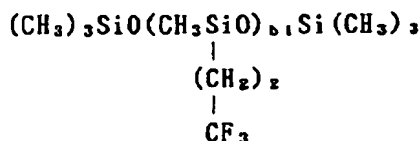


【0039】(式中、 $a_1$  は 1 ~ 500 (好ましくは 1 ~ 250) の数、 $a_2$  は 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 30) の数を示し、 $\text{R}^{21}$  は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を示す。)

(9) 下記式(XV) で表されるフッ素変性シリコーン

【0040】

【化17】



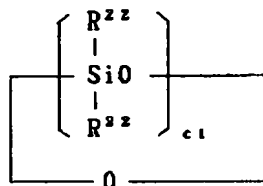
(XV)

【0041】〔式中、 $b_1$ は1~400(好ましくは1~250)の数を示す。〕

\*【0042】  
【化18】

(10) 下記式(XVI)で表される環状シリコーン

\*



(XVI)

【0043】〔式中、 $c_1$ は3~8の数を示し、 $R^{22}$ は炭素数1~3のアルキル基を示す。〕(11) 下記式(XVII-1)又は(XVII-2)で表されるアルキル変性シリコーン

\*【0044】  
【化19】

\*



(XVII-1)



【0045】〔式中、 $d_1$ 、 $d_2$ は各々1~500(好ましくは1~200)の数を示し、 $R^{23}$ は炭素数2~18のアルキル基、 $R^{24}$ は $\text{C}_6\text{H}_5$  ( $n_6=0\sim4$ )を示す。〕

★【0046】  
【化20】

\*



(XVII-2)

【0047】〔式中、 $e_1$ 、 $e_2$ は各々1~500(好ましくは1~200)の数を示し、 $R^{25}$ は炭素数10~16のアルキル基を示す。〕これらのシリコーン類において、リンス、コンディショナー等のすすぎながすタイプの毛髪化粧料の場合には、上記(1)〔尚、式(VII)中、 $m$ は仕上がり感の目的に応じて、3~20000まで選択できるが、軽い仕上りのタイプとしては100~1000程度が好ましい〕、(3)、(6)、(7)及び(10)のものが好ましい。また、ヘアークリーム、スタイリングローション、スタイリングムース等のすすぎながすタイプの毛髪化粧料の場合には、上記

(1)〔尚、油性感の低減という目的のためには、式(VII)中  $m$ が2000~8000のものが好ましい〕、(2)、(3)、(7)及び(10)のものが好ましい。

(B) 成分のシリコーン類の配合量は合計で毛髪化粧料中0.01~20重量%、特に0.1~10重量%が好ましい。

【0048】本発明の毛髪化粧料は、常法に従い、例えば加温した水に上記成分(A)および成分(B)を加え、攪拌しながら冷却する方法により製造することができる。この際、アルコール、プロピレングリコール、グリセリン等の溶剤を使用することもできる。またこの場合、毛

髪化粧料がヘアリンス等の場合には、その5%水溶液のpHが通常のヘアリンス剤のそれと同じ3~8になるように、必要に応じて、クエン酸、乳酸等の有機酸；リン酸、塩酸等の無機酸；又はカセイソーダ等の無機アルカリ；トリエタノールアミン等の有機アルカリ等で調整するのが好ましい。

【0049】本発明の毛髪化粧料には、更に必要に応じて直鎖乃至は分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を有する高級アルコール、ラノリンおよびラノリン誘導体、エステル、流動パラフィン、アルキル基またはアルケニル基を有する長鎖アミドアミン等の油脂類、抗フケ剤、ビタミン類等の薬効剤、パラベン類等の防腐剤、水溶性高分子等の増粘剤、染料および顔料等の着色剤、カチオンポリマー等のコンディショニング剤、グリコールエステル等のパール化剤、アクリル樹脂液等の毛髪セット用ポリマー、各種調合香料等を適宜配合することができる。本発明の毛髪化粧料の任意成分を含めた特に好ましい組成の範囲は、表1に示す通りである。

【0050】

【表1】



	ヘアリンス ヘアコンディショナー	ヘアクリーム ヘアトリートメント	スタイリンググロース スタイリングムース ヘアスプレー スタイリングジェル
非対称型アンモニウム塩類 〔(A) 成分〕	(wt%) 0.1~10	(wt%) 0.1~10	(wt%) 0.1~10
シリコーン類〔(B) 成分〕	0.1~10.0	0.1~10.0	0.1~10.0
(A) 成分以外の界面活性剤	0 ~ 5	0 ~ 10	0 ~ 5
(B) 成分以外の油脂類	0 ~ 10	0 ~ 20	0 ~ 10
樹脂類	0 ~ 1	0 ~ 5	0.3~10.0
水	60 ~ 99.8	40 ~ 99.8	0 ~ 96.5
揮発性溶媒 (エタノール等)	0 ~ 20	0 ~ 20	3 ~ 99.5
その他成分	0 ~ 20	0 ~ 20	0 ~ 20

【0051】ムース、ヘアスプレー等のエアゾールでは、上記組成（原液）に加えてフルオロカーボン、液化石油ガス、ジメチルエーテル等の噴射剤を内圧が2.0 ~ 6.0 kg/cm<sup>2</sup>Gとなるよう、すなわち全組成中1~20%となるよう用いるのが好ましい。

【0052】

【実施例】次に合成例及び実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例中で用いた試験方法は次の通りである。

#### (1) 官能評価

今までにコールドパーマ、ブリーチ等の美容処理を行ったことのない日本人女性の毛髪25g（長さ15cm）を束ね、通常のシャンプー処理を行った。この毛髪束に2.5gの毛髪化粧料を付けた。専門パネラー10人に塗布してもらい、感触を評価したものを30秒流水ですすいだのち、タオルドライし、後ドライヤーにて乾燥した。この毛髪束について、再度専門パネラー10人によりその柔軟性、平滑性および油性感の官能評価を行った。評価は次の基準に従って、絶対評価を行った。評価は各パネラー

の評価点の平均点で示した。

評価	内 容
◎	非常によい
○	ややよい
△	ふつう
×	やや悪い
×	非常に悪い

## (2) 櫛通り力

前記(1)のようにして毛髪化粧料をつけた毛髪束をそのまま、またはすすいだ湿潤状態、または乾燥した状態で、ストレンゲージで櫛通り荷重を測定した。測定は20回繰り返し、その平均値(g)を櫛通り力とした。

### 【0053】合成例

炭素数18の分岐アルキル基及び炭素数12の直鎖アルキル基を有する非対称型アンモニウム塩の合成を行った。

#### 銅系触媒の調製(銅・亜鉛・ルテニウム触媒)

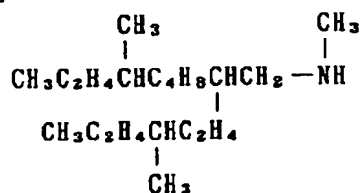
1リットルのフラスコに合成ゼオライトを仕込み、次に硝酸銅と硝酸亜鉛及び塩化ルテニウムを各金属原子の重量比がCu:Zn:Ru=4:1:0.01となるように水に溶解し、攪拌しながら昇温した。90℃で10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を徐々に滴下した。1時間の熟成の後、沈澱物を濾過・水洗し、100℃で9時間乾燥後、600℃で1時間焼成した。得られた金属酸化物の担体に対する担持量は50重量%である。

### 【0054】第2級アミンの合成

2リットルのセパブルフラスコに2-(3-メチルヘキシル)-7-メチル-1-デカノール(ファインオキソコール180N(日産化学(株)製))1200gと銅・亜鉛・ルテニウム触媒24g(対原料アルコール2.0重量%)を仕込み、攪拌しながら系内を窒素で置換し昇温を開始した。100℃に達したら、水素ガスを流量計を用いて40リットル/hrの流速で系内に吹き込み反応開始温度190℃まで昇温した。この温度でメチルアミンガスを、排ガス中のメチルアミンが20容量%になるよう導入し反応を開始した。反応は常圧下で、原料のアルコールの残存量が1重量%以下になるまで行った。なお、アルコールの残存量及び反応終了品組成はガスクロマトグラフィーで分析した。この結果、目的とする下記の構造を有する第2級アミンが93%の収率で得られた。

### 【0055】

#### 【化21】



【0056】次に、この第2級アミンを、蒸留精製し

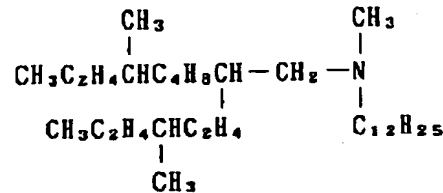
た。蒸留による収率は92%であった。

### 第3級アミンの合成

上記と同様の反応装置に、n-ドデシルアルコール(カルコール20,花王(株)製)330g及び銅・亜鉛・ルテニウム触媒3.3gを仕込み、攪拌しながら系内を窒素で置換し昇温を開始した。100℃に達したら、水素ガスを流量計を用いて40リットル/hrの流速で系内に仕込み反応温度190℃まで昇温した。この温度で前記第2級アミン500gを加え、約6時間反応させた。次に、触媒を濾過にて除去した後、蒸留にて精製を行った。蒸留後、収率90%にて、下記の第3級アミンを得た。

### 【0057】

#### 【化22】



### 【0058】第4級アンモニウム塩の合成

上記の第3級アミン350g、イソプロピルアルコール94g、炭酸ナトリウム34.6g、水36.3gおよび塩化メチル68.2gを1リットルのオートクレーブに仕込み、100℃に昇温後、熟成を約8時間行った。その後、副生したNaClを濾過にて除去し、非対称ジアルキルジメチル第4級アンモニウム塩を得た。表2に示す分析値より、下記構造の第4級アンモニウム塩が生成していることを確認した。

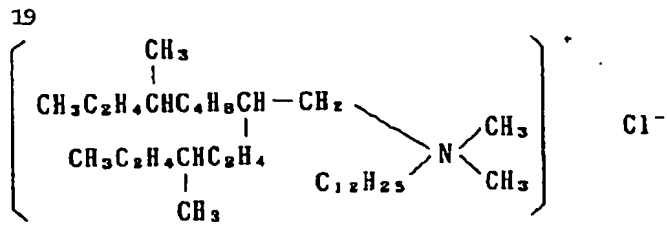
### 【0059】

#### 30 【表2】

分 析 項 目	実 測 値
残アミン価	4.5
有効分(カチオン%)	71 %

### 【0060】

#### 【化23】



## 【0061】実施例1

表3に示す組成のヘアリンス剤を調製し、そのリンス性能を調べた。その結果を表3に示す。

## 【0062】

【表3】

	本発明品 1	参考品 1	比較品 1	比較品 2
(1) N-2-(3-メチルヘキシル)-1-デシル-N-ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド [(A) 成分] (%)	1.5	1.5	-	-
(2) ジセチルジメチルアンモニウムクロライド (%)	-	-	1.5	1.5
(3) ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (%)	0.5	0.5	0.5	0.5
(4) ポリエーテル変性シリコーン [(B) 成分] (%) [(XIII-1) 式中 $m_s=50$ , $n_s=10$ , $z_1=3$ , $x_1=y_1=20$ , $A=H$ ]	1.0	-	-	1.0
(5) セチルアルコール (%)	3.0	3.0	3.0	3.0
(6) プロピレングリコール (%)	3.0	3.0	3.0	3.0
(7) 水 (%)	91.0	92.0	92.0	91.0
毛髪に与える効果	◎	△	×	×
	◎	◎	×	×
官能評価	◎	○	△	△
	◎	◎	×	×
価格	147	168	221	209
評価時感の感の少なさ	78	89	162	155
性能	71	85	114	102
官能評価	147	168	221	209
性能	78	89	162	155
官能評価	71	85	114	102

## 【0063】実施例2

次の配合組成のヘアリンス剤組成物を調製し、10名のパネラーを用いてリンス性能を対比較法により評価し \*

## 本発明品2：

- |   |         |
|---|---------|
| (1) N-2-ヘキシル-1-デシル-N-ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド | 1.0 (%) |
| (2) ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド                     | 0.5     |
| (3) ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド*                     | 0.5     |

\*た。比較基準は非常に良い場合を+2、良い場合を+1とした。その結果を表4に示す。

23	24
(4) ジメチルポリシロキサン 〔(VII) 式中 mは225(平均値) 〕	1.0
(5) セチルアルコール	3.0
(6) プロピレングリコール	3.0
(7) ヒドロキシエチルセルロース	0.5
(8) 水	90.1
(9) 香料	0.4
比較品3：	
(1) ジセチルジメチルアンモニウムクロライド	1.0 (%)
(2) ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
(3) ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド <sup>*1</sup>	0.5
(4) ジメチルポリシロキサン 〔(VII) 式中 mは225(平均値) 〕	1.0
(5) セチルアルコール	3.0
(6) プロピレングリコール	3.0
(7) ヒドロキシエチルセルロース	0.5
(8) 水	90.1
(9) 香料	0.4

注)

\* 岐第4級アンモニウム塩でその分岐率は20%である。

\*1: 炭素数12~15のオキシ法市販アルコール(三菱油化 20 【0064】

(株)製ドバノール23と45の等量混合物)に由来する分\* 【表4】

	比較品3			本発明品2	
	+2	+1	0	+1	+2
1. 全体評価	0	1	2	5	2
2. 塗布時の容易さ	0	0	3	5	2
3. 塗布時ののび	0	0	3	4	3
4. すすぎ時の指通り	0	1	3	5	1
5. すすぎ時の柔軟性	0	1	3	5	1
6. 乾燥後のべたつき感の少なさ	0	0	4	4	2
7. 乾燥後のなめらかさ	0	1	4	4	1
8. 乾燥後の御通り	0	1	3	5	1

## 【0065】実施例3

※物は塗布時の感触に優れ、かつ油性感の少ない、良好な

下記組成のヘアトリートメント組成物(本発明品3)を 感触を付与した。

下記製法により得た。得られたヘアトリートメント組成※40

## &lt;組 成&gt;

- (1) N-2-(3-メチルヘキシル), 7-メチル-1-デシル 1.5 (%)  
N-ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド
- (2) ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 1.0
- (3) 環状シリコーン〔(XVI) 式中 $c_1=5$ ,  $R^2=CH_3$ 〕 2.0
- (4) ジメチルポリシロキサン〔(VII) 式中  $m=1000$ 〕 0.2
- (5) セトステアリルアルコール 1.0
- (6) ラノリン 3.0
- (7) 流動パラフィン 3.0
- (8) ポリペプチド 5.0

25	26
(9) カチオン化セルロース	3.0
(10) ポリオキシエチレンオレイルエーテル (EO=5)	0.5
(11) メチルパラベン	0.2
(12) 香料	0.4
(13) 水	バラ

ンス

100.0%

<製 法>

(13)に(8)、(9)及び(11)を均一に分散させ加温する。さらに攪拌下、加温した(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)及び(10)の均一分散液を加え冷却したのち、(12)を配合してヘアトリートメント組成物を得た。

\*【0066】実施例4

下記組成のヘアクリーム組成物(本発明品4)を下記製法により得た。得られたヘアクリーム組成物は塗布時の感触、平滑性、柔軟性に優れ、べたつき感のない良好な感触を付与した。

\*

<組 成>

(1) N-2-(3-メチルヘキシル), 7-メチル-1-デシル N-ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド	2.0 (%)
(2) セチルトリメチルアンモニウムクロライド	1.0
(3) モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (EO=20)	0.5
(4) セチルアルコール	5.0
(5) ジブロピレングリコール	6.0
(6) グリセリン	10.0
(7) 流動パラフィン	3.0
(8) アミノ変性シリコーン <sup>*2</sup>	2.0
(9) 香料	0.4
(10) 水	バラ

ス

100.0%

注)

\*2: (IX-2) 式中、 $R^9 = CH_3$ ,  $l_1 = 4$ ,  $m_1 = 2$ ,  $n_1 = 1$ ,  
 $R^{10} = CH_3$ ,  $R^{11} = -(CH_2)_3 OCH_2 CH(OH)CH_2 N(C_4H_9)_2$ ,  $R^{12}$   
 $= CH_3$

<製 法>加温した(10)に(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)及び(8)の均一分散液を加え、冷却し※

30※たのち(9)を配合してヘアクリーム組成物を得た。

【0067】実施例5

下記組成のコンディショニンググムス組成物(本発明品5)を下記製法により得た。得られたコンディショニンググムス組成物は良好な感触を付与した。

<組 成>

(1) N-7-メチル-1-デシル, 2-(1-メチル-3,3-ジ メチルブチル), 5-メチル-7,7-ジメチルオクチル-N ドデシル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド	0.5 (%)
(2) ミリスチン酸オクチルドデシル	1.0
(3) ジブロピレングリコール	1.0
(4) メチルフェニルポリシロキサン <sup>*3</sup>	1.0
(5) グリセリン	2.5
(6) 流動パラフィン	2.5
(7) モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (EO=20)	0.2
(8) エチルアルコール	5.0
(9) メチルパラベン	0.1
(10) 香料	0.1
(11) 噴射剤 (LPG)	10.0
(12) 水	バラ

ス

100.0%

注)

\*3: (VIII-2)式中、 $b = 190$ 、 $c = 10$ 

<製 法> (12)に(9)を加え加温する。さらに攪拌下、加温した(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及び(7)に均一分散液を加え冷却したのち、(8)及び(10)を配合する。これをエアゾール用の缶に詰め、噴射剤(11)を充

填してコンディショニングムース組成物を得た。

【0068】

【発明の効果】本発明の毛髪化粧料は、油性残留感が少なく、平滑性、柔軟性に優れ、かつ塗布時の感触も良好である。